

PCT/JP 2004/005492  
16. 4. 2004

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

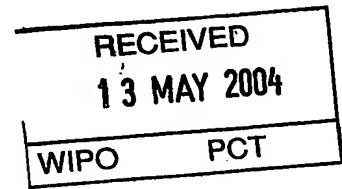
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 3 年   4 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 3 - 1 1 2 4 2 1  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 3 - 1 1 2 4 2 1 ]

出 願 人            ソニー株式会社  
Applicant(s):



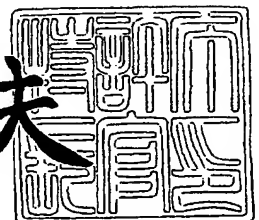
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   1 月 2 8 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 0290820205  
【提出日】 平成15年 4月17日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 B01J 27/22  
B01J 27/24  
H01M 8/10  
H01M 8/04

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 細谷 守

## 【発明者】

【住所又は居所】 東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号 ソニー株式会社  
内

【氏名】 北 昭憲

## 【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100076059

【弁理士】

【氏名又は名称】 逢坂 宏

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001775

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9707812

【プルーフの要否】 要

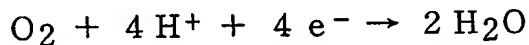
【書類名】 明細書

【発明の名称】 触媒及びその製造方法、並びに電気化学デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 炭素及び窒素を含有し、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率が制御された材料からなる触媒。

【請求項 2】 酸素を還元する次式の反応：



を促進する触媒であって、炭素及び窒素を必須の構成元素とし、且つ表面における、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率が制御された材料からなる酸素還元触媒である、請求項 1 に記載した触媒。

【請求項 3】 表面における原子数百分率で窒素原子が 0.96 mol% 以上含まれる、請求項 1 に記載した触媒。

【請求項 4】 N1s 電子の結合エネルギーが  $398.5 \pm 0.5$  eV である第 1 の窒素原子と、前記結合エネルギーが  $401 \pm 0.5$  eV である第 2 の窒素原子と、前記結合エネルギーが  $403.5 \pm 0.5$  eV である第 3 の窒素原子との少なくとも 1 つを有する、請求項 1 に記載した触媒。

【請求項 5】 表面における原子数百分率で、前記第 1 の窒素原子が 0.22 mol% 以上含まれ、前記第 2 の窒素原子が 0.53 mol% 以上含まれ、又は前記第 3 の窒素原子が 0.21 mol% 以上含まれる、請求項 4 に記載した触媒。

【請求項 6】 炭素及び窒素を構成元素とする材料を焼成する工程と、これによって得られた焼成物を水蒸気賦活する工程とを有し、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率を制御する、触媒の製造方法。

【請求項 7】 炭素質固体原料と窒素含有有機化合物との混合物粉末、又は窒素含有有機高分子化合物粉末を焼成し、得られた前記窒素含有炭化物粉末を水蒸気賦活することによって、窒素含有活性炭化物からなる酸素還元触媒を製造する、請求項 6 に記載した触媒の製造方法。

【請求項 8】 前記焼成を行う温度によって前記制御を行う、請求項 6 に記載した触媒の製造方法。

【請求項 9】 前記炭素質固体原料と前記窒素含有有機化合物との混合比率

によって前記制御を行う、請求項 7 に記載した触媒の製造方法。

【請求項 10】 用いられる前記窒素含有有機高分子化合物材料の選択によって前記制御を行う、請求項 7 に記載した触媒の製造方法。

【請求項 11】 前記炭素質固体原料として石炭系バインダーピッチを用いる、請求項 7 に記載した触媒の製造方法。

【請求項 12】 前記窒素を含有する有機化合物としてメラミン又はヒドラジンを用いる、請求項 7 に記載した触媒の製造方法。

【請求項 13】 前記窒素を含有する有機高分子化合物としてポリアクリロニトリル、メラミン樹脂、ナイロン、ゼラチン又はコラーゲンを用いる、請求項 7 に記載した触媒の製造方法。

【請求項 14】 前記焼成と前記水蒸気賦活とを、高純度窒素気流中、温度 1000℃で行う、請求項 6 に記載した触媒の製造方法。

【請求項 15】 複数の電極と、前記複数の電極に挟持されたイオン伝導体とからなり、前記複数の電極の少なくとも 1 つに、請求項 1～5 のいずれかに記載した触媒を含む電気化学デバイス。

【請求項 16】 燃料電池として構成された、請求項 15 に記載した電気化学デバイス。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質型燃料電池やリン酸型燃料電池の酸素還元触媒等において好適な、活性炭化物からなる触媒及びその製造方法、並びにこの触媒を用いた電気化学デバイスに関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

燃料電池は、燃料が酸化される際に発生する燃焼熱を高い効率で電気エネルギーに変換することを可能にする装置である。

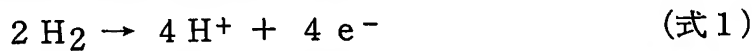
##### 【0003】

例えば、高分子電解質型燃料電池（以下、PEFCと略記する。）は、主とし

て燃料電極、酸素電極、及び両電極間に挟持された水素イオン（プロトン）伝導膜で構成され、燃料と酸素との反応による起電力が燃料電極と酸素電極との間に発生する。また、リン酸型燃料電池（以下、P A F Cと略記する。）では、電解質としてリン酸からなる電解液が用いられる。

#### 【0004】

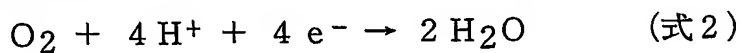
燃料が水素である場合には、燃料電極に供給された水素は、下記（式1）



の反応により燃料電極上で酸化され、燃料電極に電子を与える。生じた水素イオン $\text{H}^+$ は、P E F Cであれば水素イオン伝導膜を介して、また、P A F Cであれば電解液を通じて酸素電極へ移動する。

#### 【0005】

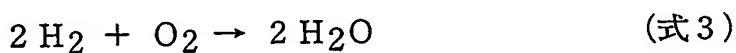
酸素電極へ移動した水素イオンは、酸素電極に供給される酸素と下記（式2）



のように反応し、水を生成する。このとき、酸素は、酸素電極から電子を取り込み、還元される。

#### 【0006】

このようにして、燃料電極では水素が酸化され、酸素電極では酸素が還元され、燃料電池全体では下記（式3）



の水素の燃焼反応が進行する。このとき、電流が酸素電極から燃料電極へ流れ、燃料電池から電気エネルギーを取り出すことができる。

#### 【0007】

（式1）及び（式2）の反応は、自発的に進む反応ではあるが、活性化エネルギーが大きい。このため、一般的なP E F CやP A F Cの動作温度で十分な反応速度を実現するには、白金等の触媒の助けが必要になる。そこで、多くのP E F CやP A F Cでは、触媒である白金又は白金合金等をアセチレンブラックや活性炭などに担持し、これをカーボンシートやカーボクロスなどの炭素系の導電性多孔質支持体の表面に塗布したものを、燃料電極及び酸素電極として用いている。

## 【0 0 0 8】

現在、P E F C は、自動車、屋外発電システム及び携帯機器などの電源として、精力的に開発が進められている。しかしながら現在の P E F C の製造コストは非常に高く、同じ出力を生み出すのに要する製造コストは、内燃機関に比べて2桁以上高い。このコスト高の主な原因は、電極触媒、水素イオン伝導膜及びバーポラプレート（いわゆるセパレータ）の3つのコストが高いことにある。

## 【0 0 0 9】

このうち、水素イオン伝導膜及びバーポラプレートは、量産化やメーカー間の価格競争などの効果で、将来的には大幅にコストが低下する可能性が高いが、電極触媒に関しては量産化の効果によるコストダウンは見込めない。その理由は、ほとんどの P E F C で、高価な白金を電極触媒として用いているためである。

## 【0 0 1 0】

また、自然界における白金の産出量は、年間 1 6 8 t （1 9 9 8 年の数値）程度にすぎない。これに対し、仮に出力 5 0 k W 程度の P E F C を積載する電気自動車を年間 2 0 0 万台製造したとすると、電極触媒として 4 0 ～ 8 0 t の白金が必要になるとの試算もあり、将来的にはこのような燃料電池用の需要により、白金価格が高騰することも懸念されている。

## 【0 0 1 1】

よって、燃料電池の電極触媒として用いる白金量を低減すること、もしくは白金等の貴金属を用いない電極触媒を開発することは、P E F C を実用化するために極めて重要な課題である。

## 【0 0 1 2】

さて、炭素材料は、導電性を有するものは電極材料として広く用いられているばかりでなく、活性炭のように多孔質のものは、触媒又は触媒の担体としても用いられている。例えば、P E F C では、上述したように、白金等をアセチレンブラックや活性炭などに担持した電極触媒が用いられている。活性炭は、水素の還元に対しては触媒作用をもたないが、酸素の還元に対しては中位程度の触媒作用を有することが知られている。しかも、活性炭等の炭化物そのものよりも、窒素を含有させた炭化物の方が良好な触媒活性を示す例も広く知られている。これら

の事実注目して、窒素を含有させて触媒活性を高めた活性炭を合成し、燃料電池の酸素電極における酸素還元触媒として応用する提案がなされている（特許文献1参照。）。

#### 【0013】

##### 【特許文献1】

特開昭47-21388号公報（第1-6頁、図1）

#### 【0014】

##### 【発明が解決しようとする課題】

特許文献1の実施例では、炭化できる含窒素有機重合体としてポリアクリロニトリルを用い、これを塩化亜鉛の濃厚な溶液に加熱溶解し、得られた粘性の高い溶液を窒素気流中で一定の昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で徐々に加熱し、 $1000^{\circ}\text{C}$ に達したところで一定温度に1時間保って焼成し、窒素を含む炭化物を合成した。そして、この炭化物を粉碎して得た炭化物粉末を用いて燃料電池の酸素電極を作製したところ、良好な特性を示した例が記載されている。

#### 【0015】

一般に、活性炭の触媒作用に対する窒素の効果は、表面の化学的性質の改変によるとされるが、酸素還元に対する活性炭の触媒作用に関しては、表面のどのような構造が触媒作用に寄与しているのか、具体的なことは何もわかっていない。

#### 【0016】

特許文献1には、塩化亜鉛の濃度や量を変更すると特性が変化する例、及び、原料をポリアクリロニトリルとメラミンとの混合物に変えたり、合成後の粉末状炭化物をアンモニアで処理したりすると特性が向上する例等が示されていて、様々な要因が複雑に粉末状炭化物の触媒作用に関わっていることを示している。また、特許文献1の方法で合成される粉末状炭化物では、塩化亜鉛などの塩の残渣がどのように影響しているのかということも不明である。

#### 【0017】

本発明の目的は、上記のような実情に鑑み、高分子電解質型燃料電池やリン酸型燃料電池の酸素還元触媒等に用いて好適な、活性炭化物からなる触媒及びその製造方法、並びに、この触媒を用いた電気化学デバイスを提供することにある。



## 【0018】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者は上述の目的を達成せんものと種々の検討を重ねてきた。その結果、ある種の炭素材料に酸素還元触媒等として有効な触媒活性があることを発見した。

## 【0019】

即ち、本発明は、炭素及び窒素を含有し、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率が制御された材料からなる触媒に係わり、また、炭素及び窒素を構成元素とする材料を焼成する工程と、これによって得られた焼成物を水蒸気賦活する工程とを有し、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率を制御する、触媒の製造方法に係わる。

## 【0020】

また、複数の電極と、前記複数の電極に挟持されたイオン伝導体とからなり、前記複数の電極の少なくとも1つに前期触媒を含む電気化学デバイスに係わる。

## 【0021】

前記シェイクアップ過程に関与する炭素とは、炭素原子の1s電子のXPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線励起光電子分光法) 測定において、 $291.8 \pm 0.5$  eVにピークをもつスペクトルを与える炭素のことである。シェイクアップ過程とは、XPS測定などで内殻電子が放出される際に、それに伴って起こる有効核電荷の急激な変化によるポテンシャルエネルギーの変化を感じて、外殻電子が励起エネルギー準位に遷移する現象であり、見かけ上、この遷移に要するエネルギーの分だけ高エネルギー側にXPSスペクトルが観察される。

## 【0022】

$291.8$  eV付近の領域にスペクトルを与える炭素に関わるシェイクアップ過程は、いわゆる $\pi-\pi^*$ シェイクアップと呼ばれる過程で、 $\pi$ 結合を形成する電子が励起 $\pi$ 準位に遷移する現象であり、黒鉛のように価電子帯と非占有帯のギャップが狭い材料で観察される。従って、前記シェイクアップ過程に関与し、 $291.8$  eV付近のXPSスペクトルを与える炭素の割合が大きいほど、グラフェン構造がよく発達した炭素材料とすることができる。

## 【0023】

本発明は、窒素を含有する活性炭化物の触媒作用が、XPS測定において前記シェイクアップ過程に関与し、 $291.8 \pm 0.5 \text{ eV}$ にピークをもつスペクトルを与える炭素（以下、適宜シェイクアップ炭素と略称する。）の存在率が大きいほど向上するという発見に基づいている。前記シェイクアップ炭素の存在によって前記窒素含有活性炭化物の前記触媒作用が向上する理由は不明であるが、前記触媒作用が電子の授受を伴う反応に対するものであることを考慮すると、前記シェイクアップ炭素が炭素材料の電子伝導性に関与していることと何らかの関係があると考えられる。

## 【0024】

本発明の触媒及びその製造方法によれば、炭素及び窒素を構成元素とする材料を焼成し、これによって得られた焼成物を水蒸気賦活し、前記シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率を制御するので、窒素の作用によって高められた前記窒素含有活性炭化物の前記触媒作用が、更に一層高められた触媒及びその製造方法を提供することができる。

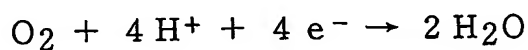
## 【0025】

また、本発明の電気化学デバイスは、前記シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率を制御された前記触媒を含有するので、電極上等での電子の授受がすみやかに起こり、分極等が起こりにくい。

## 【0026】

## 【発明の実施の形態】

本発明において、本発明の前期触媒は、酸素を還元する次式の反応：



を促進する触媒であって、少なくとも炭素及び窒素を必須の構成元素とし、且つ表面における、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率が制御された材料からなる酸素還元触媒であるのがよい。

## 【0027】

また、前記酸素還元触媒の表面における原子数百分率で、窒素原子が $0.96 \text{ mol\%}$ 以上含まれるのがよい。

## 【0028】

その中に、N1s電子の結合エネルギーが $398.5 \pm 0.5$  eVである第1の窒素原子が含まれ、その原子数百分率が0.22mol%以上であるのがよい。

## 【0029】

また、N1s電子の結合エネルギーが $401 \pm 0.5$  eVである第2の窒素原子が含まれ、その原子数百分率が0.53mol%以上であるのがよい。

## 【0030】

また、N1s電子の結合エネルギーが $403.5 \pm 0.5$  eVである第3の窒素原子が含まれ、その原子数百分率が0.21mol%以上であるのがよい。

## 【0031】

本発明において、前記触媒を、少なくとも炭素及び窒素を構成元素とする非金属材料を材料として、その原料を粉末状にして焼成し、得られた窒素含有炭化物粉末を水蒸気賦活処理して、前記触媒を製造するのがよい。この方法によれば、粉末状の原料を用い、気相と固相との界面で前記焼成や前記水蒸気賦活処理を行うので、前記触媒も粉末状で得られる。粉末状の形状は、電極上に付着させて触媒層を形成させたり、或いは利用に適した形状を有する成形体を形成させたりするのに、好都合である。

## 【0032】

より具体的には、前記原料として、炭素質固体原料と窒素含有有機化合物との混合物、又は窒素含有有機高分子化合物を粉末状にして焼成し、得られた前記窒素含有炭化物粉末を水蒸気賦活して、窒素含有活性炭化物からなる酸素還元触媒を製造するのがよい。ここで、前記炭素質固体原料として、石炭系バインダーピッチを用い、前記窒素含有有機化合物として、メラミン又はヒドラジンを用いるのがよい。また、前記窒素含有有機高分子化合物としては、ポリアクリロニトリル、メラミン樹脂、ナイロン、ゼラチン又はコラーゲンを用いるのがよい。このように、本方法は、大量に入手でき、安価で多様な物質を原料とすることができる。

## 【0033】

この際、表面における、前記シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率を

、前記焼成を行う温度、前記炭素質固体原料と前記窒素含有有機化合物との混合比率、又は用いられる前記窒素含有有機高分子化合物材料の選択によって制御するのがよい。例えば、前記焼成と前記水蒸気賦活とを、高純度窒素気流中、温度 1 0 0 0℃で行うのがよい。

#### 【0034】

本発明において、複数の電極と、前記複数の電極に挟持されたイオン伝導体とからなる電気化学デバイスを形成し、前記複数の電極の少なくとも 1 つに前記触媒を含有させるのがよい。この電気化学デバイスは、電池、とりわけ燃料電池として構成するのがよい。

#### 【0035】

この際、前記触媒は、イオン伝導性高分子と混合して、前記複数の電極の表面層を形成するようにするのがよい。また、前記複数の電極の間にイオン伝導性膜を挟持して膜－電極接合体（MEA）を作製し、これを電気化学反応部に用いて電気化学デバイスを作製するのがよい。これにより、3相界面における水素イオンや電子の移動がスムーズに行われ、分極が抑制される。

#### 【0036】

以下、本発明に基づく好ましい実施の形態による、窒素含有活性炭化物触媒の合成とその触媒を用いた燃料電池について、図面参照下、詳細に説明する。

#### 【0037】

##### <窒素含有活性炭化物触媒の合成>

図 1 は、窒素含有活性炭化物触媒の合成装置の概略断面図である。試料は、試料管 2 1 に入れて試料支持台 2 2 の上に置き、これら全体を電気炉 2 3 の電気炉炉心管 2 4 の内部に設置して、試料が電気炉 2 3 の加熱温度域 2 5 によって取り囲まれるように、その位置を調節する。電気炉 2 3 は、電気炉ヒーター部 2 6 への通電によって電気炉炉心管 2 4 の内部のガスを加熱し、このガスを通じて試料を所望の温度に加熱できるように構成されている。電気炉炉心管 2 4 の上部にはガス導入口 2 7 が設けられ、また、炉心管 2 4 の下部にはガス排出口 2 8 が設けられている。

#### 【0038】

試料の焼成に際しては、ガス導入口 27 から高純度窒素ガス 29 を導入し、反応後の排出ガス 30 をガス排出口 28 から排出する。試料管 21 は試料の間を高温に加熱された窒素ガス 29 が流通するように構成されていて、試料は無酸素の高純度窒素ガス雰囲気下で加熱乾留され、炭化物に変化する。

#### 【0039】

試料管 21 の上部には水導入管 31 が設けられており、水蒸気賦活の際には、この管を通じて電気炉炉心管 24 の中に水が供給される。供給された水は、水導入管 31 の出口付近で蒸発し、試料管 21 に入れられた試料の所まで高純度窒素ガス気流によって運ばれ、ここで炭化物と水熱反応、例えば下記の反応



によって反応する。この結果、炭化物は多孔質に変化し、その表面積が著しく増大するので、ガス吸着性能や触媒作用が著しく活性化される。

#### 【0040】

##### <燃料電池及びMEAの作製>

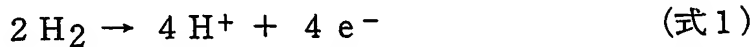
図 2 は、燃料電池の構成を示す概略断面図である。図 3 (a) は、図 1 の装置を少し分解して、その構成を見やすくした概略断面図であり、図 3 (b) は、膜-電極接合体(MEA) 4 の拡大断面図である。膜-電極接合体 (MEA) 4 は、水素イオン伝導性を有する高分子電解質膜 2 の両面に燃料電極 3 と酸素電極 1 とが接合されて形成されている。

#### 【0041】

図 2 の装置で、膜-電極接合体 (MEA) 4 はセル上半部 7 及びおよびセル下半部 8 の間に挟持され、燃料電池に組み込まれる。セル上半部 7 及びセル下半部 8 には、それぞれガス供給管 9 及び 10 が設けられており、ガス供給管 9 からは水素、またガス供給管 10 からは空気もしくは酸素が送気される。各ガスは図示省略した通気孔を有するガス供給部 5 及び 6 を通過して燃料電極 3 および酸素電極 1 に供給される。ガス供給部 5 は燃料電極 3 とセル上半部 7 を電氣的に接続し、ガス供給部 6 は酸素電極 1 とセル下半部 8 を電氣的に接続する。また、セル上半部 7 には水素ガスの漏洩を防ぐために Oリング 11 が配置されている。

#### 【0042】

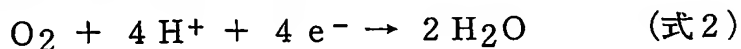
発電は、上記のガスを供給しながら、セル上半部 7 及びセル下半部 8 に接続されている外部回路 12 を閉じることで行うことができる。この時、燃料電極 3 の表面上では下記 (式 1)



の反応により水素が酸化され、燃料電極に電子を与える。生じた水素イオン  $\text{H}^+$  は水素イオン伝導膜を介して酸素電極へ移動する。ここで、燃料電極 3 には、いわゆるダイレクトメタノール方式の場合、燃料としてメタノールを供給することも可能である。

#### 【0043】

酸素電極へ移動した水素イオンは、酸素電極に供給される酸素と下記 (式 2)



のように反応し、水を生成する。このとき、酸素は、酸素電極から電子を取り込み、還元される。

#### 【0044】

上記高分子電解質膜 2 は、水素イオン伝導性を有するものであれば、任意のものを使用することができる。例えば、セパレータに水素イオン伝導性を有する高分子材料を塗布したもの等が使用可能である。具体的に、この高分子電解質膜 2 に使用可能な材料としては、先ず、パーフルオロスルホン酸系樹脂 (例えばデュポン社製、商品名 Nafion(R) 等) のような水素イオン伝導性の高分子材料を挙げることができ、またその他の水素イオン伝導体として、ポリスチレンスルホン酸、スルホン化ポリビニルアルコールなどの高分子材料やフラーレン誘導体を使用可能である。

#### 【0045】

以下、本実施の形態の膜-電極接合体(MEA)について、図 3 (b) 参照下に詳述する。

#### 【0046】

酸素電極 1 では、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質支持体 1b の表面に、本発明による窒素含有活性炭化物からなる酸素還元触媒と Nafion(R) などの水素イオン伝導体との混合物からなる酸素還元触媒層 1a が形成され

ている。

#### 【0047】

また、燃料電極 3 では、従来と同様、カーボンシートやカーボクロスなどの導電性多孔質支持体 3 b の表面に、触媒能を有する金属として白金、若しくは白金合金等と Nafion(R) などの水素イオン伝導体との混合物からなる水素酸化触媒層 3 a が形成されている。

#### 【0048】

このように、電極反応に直接曝される膜の両表面層には、化学的安定性に優れた材料からなる層、例えば Nafion(R) などのパーフルオロスルホン酸系樹脂等からなる層が配置され、しかも、電極側にも同種の材料からなる層が形成され、膜-電極接合体(MEA)が形成されているので、化学的に安定で、しかも水素イオンや電子の移動がスムーズに行われる、良好な接合面が形成される。

#### 【0049】

##### 【実施例】

以下、本発明の好ましい実施例を詳しく具体的に説明する。

#### 【0050】

以下の例においては、炭素質固体原料として石炭系バインダーピッチを用い、窒素含有有機化合物としてメラミンを用いて、窒素含有活性炭化物触媒を合成し、この触媒を用いて燃料電池を作製した例を説明する。

#### 【0051】

<窒素含有活性炭化物触媒の合成と、酸素電極及びMEAの作製>

##### 例 1

本例では、石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 95 : 5 ではかり取り、乳鉢を用いて粉碎して混合した粉末 4 g を試料管 21 に入れ、上記の合成装置内にセットした。焼成は高純度窒素ガス気流中で行い、温度を常温から始めて 5℃/min の昇温速度で 1000℃まで上昇させ、その後 1 時間 1000℃のまま保持した。この 1 時間の間に水蒸気賦活も行った。水の滴下速度は 0.5 ml/h で、用いた水の量は 0.5 ml であった。この後、室温まで放冷した。粉末試料は焼成によって窒素含有炭化物粉末に変化し、水蒸気賦活により窒素含有活

性炭化物に変化した。処理後、バインダーピッチの質量は約半分に減少し、メラミン分はほとんど残らなかった。本例では、約 2 g (1.975 g) の窒素含有活性炭化物が得られた。

#### 【0052】

この窒素含有活性炭化物と、水素イオン伝導体である Nafion(R) 溶液とを、窒素含有活性炭化物と Nafion(R) 溶液の固形分の質量比が 8 : 2 の割合になるように混合してエタノールに懸濁させた。この懸濁液 (スラリー) をカーボンシートに塗布し、溶媒を蒸発させた後、カーボンシートを直径 15 mm の円盤状に打ち抜いて、酸素電極を作製した。

#### 【0053】

一方、市販の白金担持カーボン触媒を塗布したカーボンシートを直径 10 mm の円盤状に打ち抜いて、燃料電極を作製した。更に、これら 2 つの電極の間に直径 15 mm の円盤状に打ち抜いた Nafion(R) 112 を挟み、150℃で熱融着して膜-電極接合体 (MEA) を作成した。

#### 【0054】

##### 例 2

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 75 : 25 ではかり取った以外は、例 1 と同様である。

##### 例 3

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 50 : 50 ではかり取った以外は、例 1 と同様である。

##### 例 4

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 25 : 75 ではかり取った以外は、例 1 と同様である。

##### 例 5

石炭系バインダーピッチとメラミンを質量比 5 : 95 ではかり取った以外は、例 1 と同様である。処理後、バインダーピッチの質量は約半分に減少し、メラミン分はほとんど残らないので、本例では、0.077 g の窒素含有活性炭化物が得られたのみであった。



## 【0055】

例6

メラミンを混合せずにバインダーピッチのみを焼成して窒素含有炭化物粉末を形成した以外は、例1と同様である。

例7

石炭系バインダーピッチとメラミンから焼成した窒素含有炭化物粉末の代わりに、黒鉛粉末を用いた以外は、例1と同様である。

例8

石炭系バインダーピッチとメラミンから焼成した窒素含有炭化物粉末の代わりに、アセチレンブラックを用いた以外は、例1と同様である。

## 【0056】

## &lt;炭化物表面の元素組成&gt;

表1は、例1～5で得られた窒素含有活性炭化物及び例6～8で生成した炭化物の表面の元素組成を、XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy: X線励起光電子分光法) 測定によって定量した結果である。いずれの炭素材料においても、検出された元素は炭素、酸素及び窒素のみで、金属等の元素はいっさい含まれていなかった。なお、元素組成は、原子数百分率で表している。また、シェイクアップ炭素の比率は、炭素1s電子のスペクトル全体に対する  $291.8 \pm 0.5$  eV にピークをもつスペクトルの割合として求めたもので、全炭素中でのシェイクアップ炭素の存在比率と見なせるものである（以下、同様。）。

## 【0057】

## 【表1】

表1

	表面元素組成 (mol%)			シェイクアップ 炭素 (mol%)
	炭素	酸素	窒素	
例1	94.53	4.51	0.96	8.62
例2	93.97	4.8	1.23	9.79
例3	94.94	3.28	1.77	11.18
例4	95.66	2.3	2.04	11.57
例5	94.35	3.47	2.19	11.41
例6	93.38	5.77	0.86	8.75
例7	97.6	2.4	0	10.60
例8	97.2	2.8	0	6.90

## 【0058】

例1～5を比較すると、窒素含有活性炭化物を合成する原料としてメラミンの比率を高めた例ほど、窒素の存在率が高く、シェイクアップ炭素の比率も高くなっている。

## 【0059】

例6の、メラミンを加えず、石炭系バインダーピッチのみから合成した炭化物においても0.86mol%の窒素が含まれていた。これは、石炭系バインダーピッチ自身が含有していた窒素である。他方、例7及び例8で使用した炭素原料であるグラファイト及びアセチレンブラックには窒素が含まれておらず、その結果、水蒸気賦活後の炭素材料においても窒素は検出されなかった。

## 【0060】

なお、グラファイト及びアセチレンブラックには酸素も含まれていないが、例7及び例8で得られた炭素材料には、2～3mol%の酸素が含まれていた。これは水蒸気賦活処理によって導入されたものと考えられる。

## 【0061】

## &lt;窒素の結合状態&gt;

XPSスペクトルの解析から、表面近傍にある窒素原子にはN1s電子の結合エネルギーが異なる3種の窒素原子N1～N3が含まれていることがわかった。表2は、XPSスペクトルの解析から得られた、表面近傍におけるN1～N3の原子数百分率で表した存在率 (mol%) である。

## 【0062】

## 【表2】

表 2

	N1(mol%)	N2(mol%)	N3(mol%)
例 1	0.22	0.53	0.21
例 2	0.25	0.78	0.20
例 3	0.40	1.02	0.35
例 4	0.48	1.28	0.28
例 5	0.50	1.36	0.33
例 6	0.19	0.47	0.19
例 7	0	0	0
例 8	0	0	0

## 【0063】

N1s電子の結合エネルギーの違いは、窒素原子の結合状態の違いを反映している。窒素原子N1～N3の帰属は、Energy & Fuels, 第12号(1998年), p.672-681、或いはCarbon, 第40号, p.597-608 に記載されているデータを参考にして行った。第1の窒素原子N1は、N1s電子の結合エネルギーが $398.5 \pm 0.5$  eVの窒素原子で、ピリジン型窒素である。第2の窒素原子N2は、N1s電子の結合エネルギーが $401 \pm 0.5$  eVの窒素原子である。これは、4級窒素であり、水素化したピリジン型窒素、若しくはグラフェン層内の窒素と言われている。第3の窒素原子N3は、N1s電子の結合エネルギーが $403.5 \pm 0.5$  eVの窒素原子で、酸化したピリジン型窒素とされている。

## 【0064】

例1～5の窒素含有活性炭化物では、N1～N3のどの窒素の存在率も、メラミンの混合比の増加に伴い増加する傾向がある。

## 【0065】

## &lt;燃料電池特性&gt;

図2に示した燃料電池に、例1～5及び例6～8等で作製された膜-電極接合体(MEA)を組み込み、燃料電極に加湿した水素を流速 $30\text{ ml/min}$ で供給し、酸素電極には空気を流速 $20\text{ ml/min}$ で供給し、燃料電池の酸素電極触媒としての特性を調べた。ここで、水素は酸素に比べて大過剰に加えられており、酸素の供給量も得られた出力電流に比して十分過剰である。

## 【0066】

本実験において測定された開回路電圧、及び 0.4 V の出力電圧で発電している時の出力密度を表 3 に、さらに出力電圧と出力密度との関係を図 4 に示す。

【0067】

【表 3】

表 3

	開回路電圧 (V)	出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
例 1	0.80	0.22
例 2	0.80	0.96
例 3	0.84	2.70
例 4	0.85	3.15
例 5	0.86	5.71
例 6	0.75	0.06
例 7	0.32	—
例 8	0.63	0.02

【0068】

各炭素材料の示す開回路電圧はどれも異なる値を示した。メラミンを混合して窒素の存在率を高めた例 1～5 では、開回路電圧はいずれも 0.8 V を越えており、更にメラミンの混合量の増加に伴い開回路電圧も上昇した。例 1～5 において、出力密度もメラミンの混合量の増加に伴い増大した。これらの傾向は、表 1 に示した、例 1～5 における窒素の存在率の増加及びシェイクアップ炭素の存在比率の増加と対応している。

【0069】

一方、例 6 のように窒素の存在率が 0.86 % と小さい窒素含有活性炭化物を用いた燃料電池では開回路電圧が低く、また出力密度は極めて小さく、発電性能はほとんど得られなかった。例 7 及び 8 のように窒素を含まない炭化物を炭素材料として用いた燃料電池では、開回路電圧が低く、発電性能はほとんど得られず、これらの炭素材料には酸素還元触媒としての特性がほとんどないことがわかった。

【0070】

以上のごとく、活性炭化物中の窒素の存在率及びシェイクアップ炭素の存在比率と、活性炭化物の酸素還元触媒としての特性との間には相関があることは明白であり、燃料電池の酸素電極の電極触媒として必要な特性を持つためには、活性

炭化物の表面における窒素の存在率が 0.96% 以上であることが重要といえる。

#### 【0071】

また、表 2 の結果を鑑みると、酸素電極触媒として機能するには、各結合エネルギーの窒素の表面における存在率が例 1 を上回ることが必須であり、すなわち結合エネルギーが  $398.5 \pm 0.5$  eV 付近である窒素の存在率が原子百分率で 0.22% 以上、あるいは結合エネルギーが  $401 \pm 0.5$  eV 付近である窒素の存在率が 0.53% 以上、あるいは結合エネルギーが  $403.5 \pm 0.5$  eV 付近である窒素の存在率が 0.21% 以上であることが重要である。

#### 【0072】

さて、例 1～5 においては、石炭系バインダーピッチを炭素源、またメラミンを窒素源として両者の混合物の焼成を行った。しかしながら、発明の効果を得る方法は、この材料に限定されるものではない。例えば、Energy & Fuels, 第 12 号 (1998 年), p.672-681 に記載されているように、メラミンの代わりにヒドラジンを使用することでも窒素の存在率を高めることができる。また、アンモニア雰囲気下で焼成を行ってもよい。また、ポリアクリロニトリル、ナイロンやメラミン樹脂などの窒素含有合成高分子化合物、又はゼラチンやコラーゲンなどのたんぱく質等の窒素含有天然有機高分子化合物を原料としても、例 1～5 と同様の触媒活性をもつ窒素含有活性炭化物を得ることができる。次に、ポリアクリロニトリル又はメラミン樹脂を原料とした例を示す。

#### 【0073】

##### 例 9

石炭系バインダーピッチとメラミンの混合物粉末の代わりに、ポリアクリロニトリルの粉末を焼成する以外は、例 1 と同様である。

#### 【0074】

##### 例 10

焼成温度を  $1000^{\circ}\text{C}$  ではなく  $600^{\circ}\text{C}$  にした以外は、例 9 と同様である。

#### 【0075】

##### 例 11

メラミン、市販ホルマリン液及び水を質量比 1 : 2 : 2 に混合し、pH 9 の弱塩基性下で加熱煮沸した。その後析出した白色固形物（メラミン樹脂）を回収した。この樹脂の粉末を、石炭系バインダーピッチとメラミンの混合物粉末の代わりに焼成した以外は、例 1 と同様である。

## 【0076】

表 4 は、表 2 と同様、XPS で調べた、例 9 ～ 11 で得られた窒素含有活性炭化物の表面における第 1 ～ 第 3 の窒素原子 N1 ～ N3 の存在率及びシェイクアップ炭素の存在比率である。いずれの窒素含有活性炭化物も、先述した N1s 電子の結合エネルギーで特徴づけられる第 1 ～ 第 3 の窒素原子 N1 ～ N3 を含んでいることが判明した。

## 【0077】

【表 4】

表 4

	N1 (mol%)	N2 (mol%)	N3 (mol%)	シェイクアップ 炭素(mol%)	出力密度 (mw/cm <sup>2</sup> )
例9	1.1	2.6	0.5	3.9	3.09
例10	5.4	5.6	1.3	1.0	0.23
例11	0.59	1.58	0.56	12.29	3.59

## 【0078】

また、例 1 ～ 5 と同様、図 2 に示した燃料電池に、例 9 ～ 11 で作製された膜－電極接合体（MEA）を組み込み、燃料電極に加湿した水素を流速 30 ml / min で供給し、酸素電極には空気を流速 20 ml / min で供給した。例 9 と例 11 における出力電圧と出力密度との関係を図 5 に示す。例 9 と例 11 の発電性能は、例 5 につぎ、例 4 と同程度であった。例 9 ～ 例 11 の燃料電池を 0.4 V の出力電圧で発電させている時の出力密度を測定した結果を表 4 に示す。

## 【0079】

1000℃でポリアクリロニトリルの焼成を行った例 9 と、600℃でポリアクリロニトリルの焼成を行った例 10 とを比べると、焼成温度が低く活性化が不十分な例 10 ではシェイクアップ炭素の存在比率が小さく、その結果、触媒性能が不十分で、燃料電池を構成した場合の出力密度が低いことがわかる。

## 【0080】

また、例 9 と例 11 とを比べると、材料の選択によっても窒素の存在率及びシェイクアップ炭素の存在比率を変化させることができること、また、ポリアクリロニトリルを焼成した場合は窒素の存在率は大きいがシェイクアップ炭素の存在比率が小さく、メラミン樹脂を焼成した場合にはシェイクアップ炭素の存在比率は大きいが窒素の存在率が小さく、結果として両者の燃料電池の出力密度は同程度であること、言い換えれば触媒性能を高くして、燃料電池を構成した場合の出力密度を大きくするには、窒素の存在率とシェイクアップ炭素の存在比率とを共に大きくする必要があることがわかる。

#### 【0081】

##### 例 12

以上は、電解質に高分子膜を使用した高分子電解質型燃料電池への応用例であったが、本発明の酸素還元触媒はこれに限定されるものでなく、リン酸型燃料電池へも応用できる。ここではリン酸型燃料電池へ応用した例を示す。

#### 【0082】

ケイ素粉末にポリテトラフルオロエチレンを質量比 8 : 2 で混練後、圧延した膜状成形物をマトリックスとして、これにリン酸を真空含浸させたものを電解質とした。一方、例 4 で合成した窒素含有活性炭化物にポリテトラフルオロエチレンを質量比 8 : 2 で混練し、圧延した。これを乾燥した後、直径 15 mm の円盤状に打ち抜き、酸素電極を作製した。

#### 【0083】

一方、市販の白金担持カーボン触媒を塗布したカーボンシートを直径 10 mm の円盤状に打ち抜き、燃料電極とした。更に、これら 2 つの電極の間に電解質を挟み、これを例 1 などと同様、図 2 に示した燃料電池に組み込み、燃料電極に加湿した水素を流速 30 ml/min で供給し、酸素電極には空気を流速 20 ml/min で供給し、発電特性を評価した。

#### 【0084】

本例による開回路電圧、及び 0.4 V の出力電圧で発電している時の出力密度を表 5 に示す。

#### 【0085】

【表 5】

表 5

	開回路電圧 (V)	出力密度 (mW/cm <sup>2</sup> )
例 1 2	0.86	2.37

## 【0086】

以上のように、本発明に基づく例 1～5、9 及び 11 による窒素含有活性炭化物触媒は、リン酸型燃料電池でも酸素電極用触媒としての使用が可能である。

## 【0087】

実験結果に基づき、窒素の存在率とシェイクアップ炭素の存在比率とを共に大きくした窒素含有活性炭化物が酸素還元触媒として有効な特性を示すことを発見し、燃料電池の酸素電極に応用することに成功した。本実施例によれば、酸素電極の原料コストを極めて低く低減することができ、従来白金を酸素電極の電極触媒として使用してきた燃料電池の低コスト化に寄与することが可能である。

## 【0088】

以上に述べた実施の形態及び実施例は、本発明の技術的思想に基づいて適宜変更可能である。

## 【0089】

## 【発明の作用効果】

本発明の触媒及びその製造方法によれば、炭素及び窒素を構成元素とする材料を焼成し、これによって得られた焼成物を水蒸気賦活し、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率を制御するので、窒素の作用によって高められた窒素含有活性炭化物の触媒作用が、更に一層高められた触媒及びその製造方法を提供することができる。

## 【0090】

また、本発明の電気化学デバイスは、シェイクアップ過程に関与する炭素の存在比率を制御された触媒を含有するので、電極上等での電子の授受がすみやかに起こり、分極等が起こりにくい。

## 【図面の簡単な説明】



## 【図 1】

本発明の好ましい実施の形態に基づく、窒素含有活性炭化物の合成装置の概略断面図である。

## 【図 2】

同、MEAを組み込んだ燃料電池の概略断面図である。

## 【図 3】

同、燃料電池の構成を示す概略断面図 (a) とMEA拡大断面図 (b) である。

## 【図 4】

本発明による例 1～5 と例 6 による燃料電池における出力電圧と出力密度との関係を示すグラフである。

## 【図 5】

本発明による例 9 及び 11 による燃料電池における出力電圧と出力密度との関係を示すグラフである。

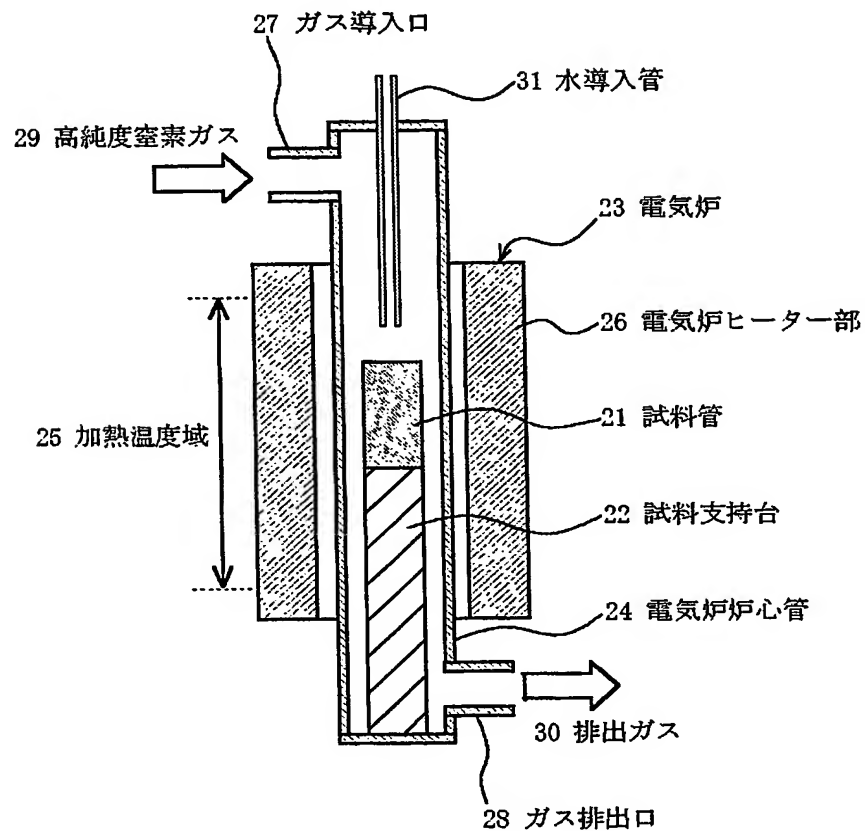
## 【符号の説明】

1…酸素電極、1 a…酸素還元触媒層、1 b…導電性多孔質支持体、  
2…水素イオン伝導性高分子電解質膜、3…燃料電極、3 a…水素酸化触媒層、  
3 b…導電性多孔質支持体、4…膜-電極接合体 (MEA)、  
5、6…ガス供給部、5 a、6 a…ガス供給溝、7…セル上半部、  
8…セル下半部、9、10…ガス供給管、11…Oリング、12…外部回路、  
21…試料管、22…試料支持台、23…電気炉、24…電気炉炉心管、  
25…電気炉の加熱領域、26…電気炉ヒーター部、27…ガス導入口、  
28…ガス排出口、29…高純度窒素ガス、30…排出ガス、31…水導入管

## 【書類名】 図面

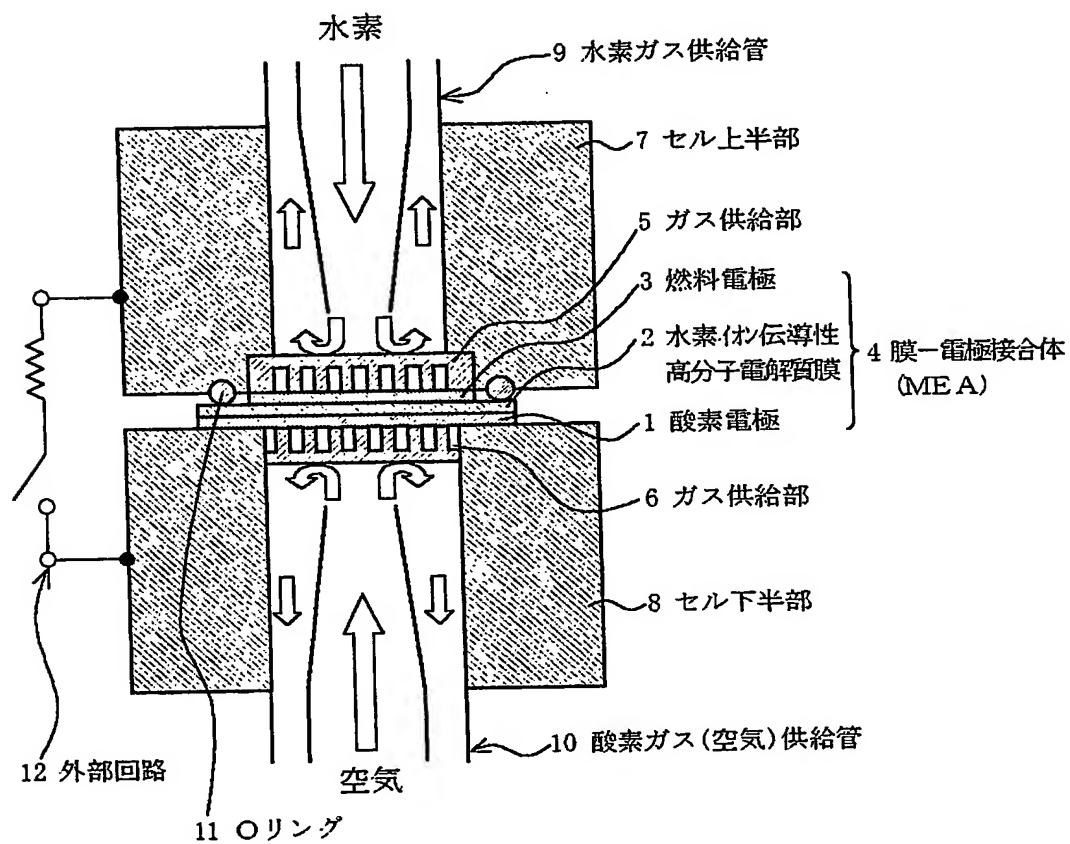
【図 1】

本発明の好ましい実施の形態に基づく、窒素含有活性炭化物触媒の合成装置の概略断面図



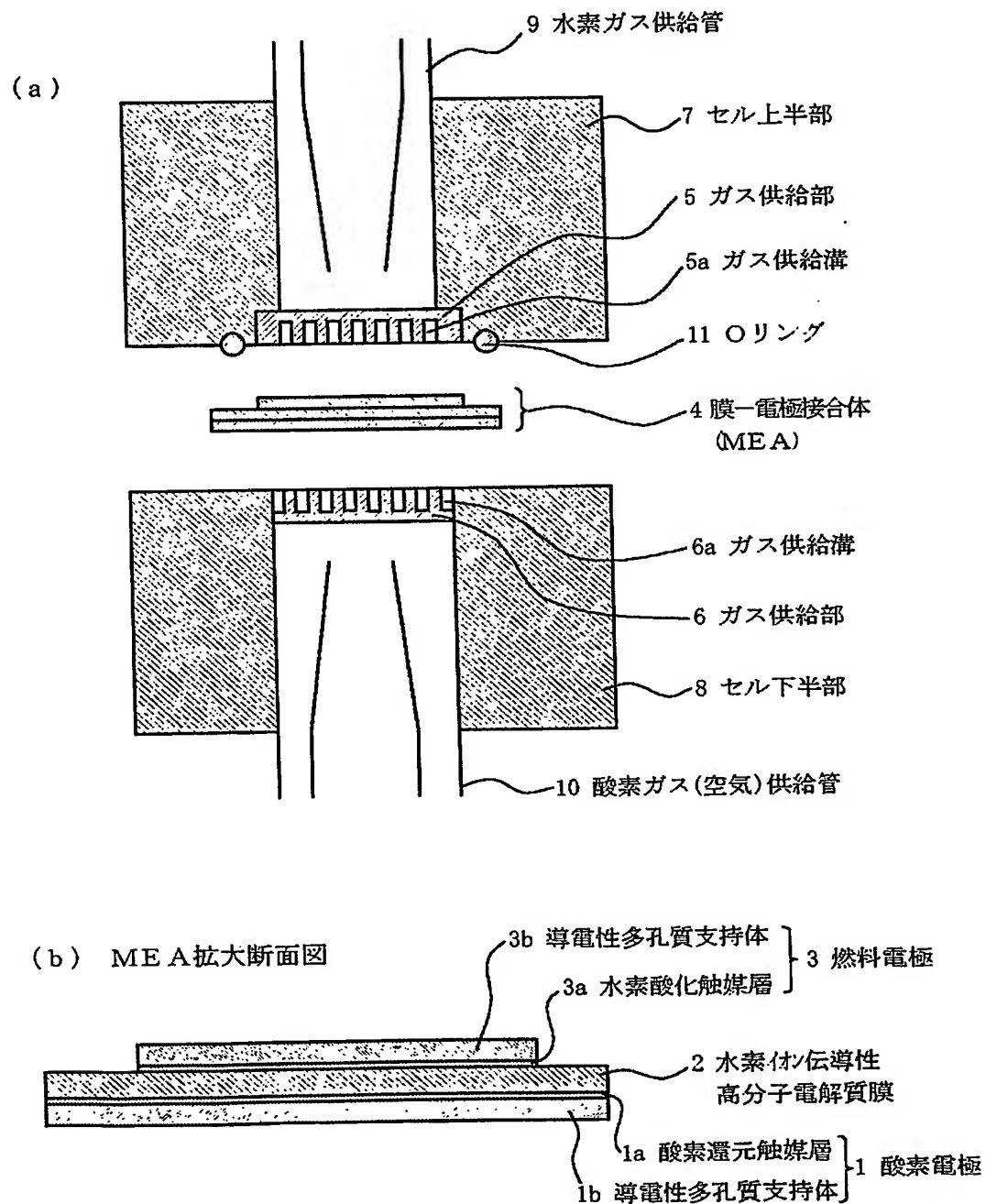
【図 2】

本発明の好ましい実施の形態に基づく、MEAを組み込んだ燃料電池の概略断面図



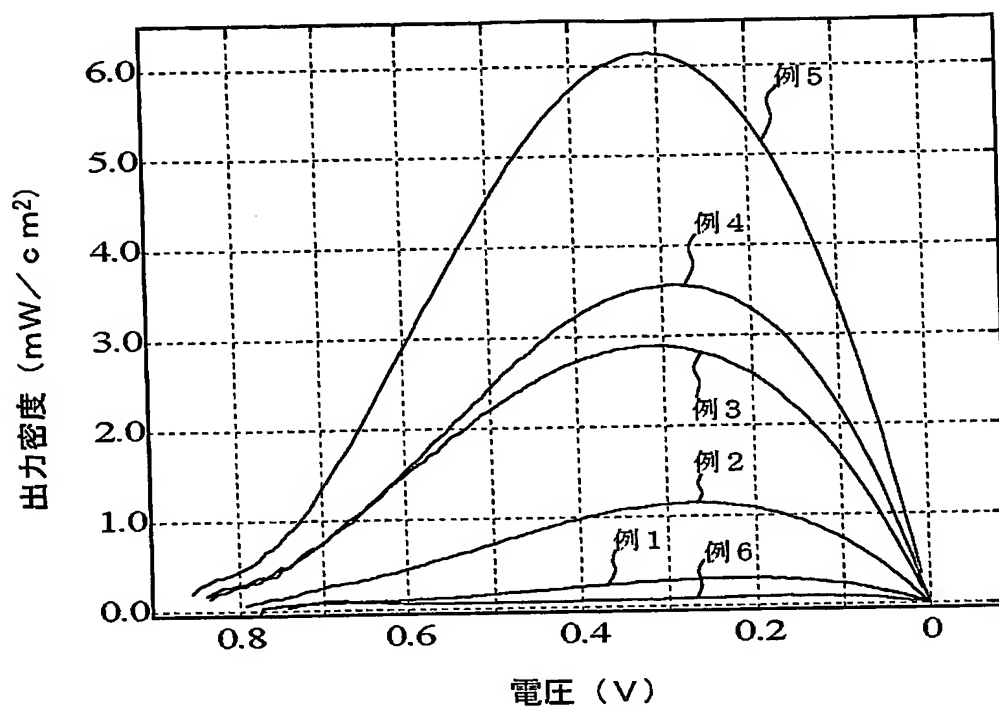
【図 3】

本発明の好ましい実施の形態に基づく燃料電池の構成を示す概略断面図 (a) とMEA部拡大断面図 (b)



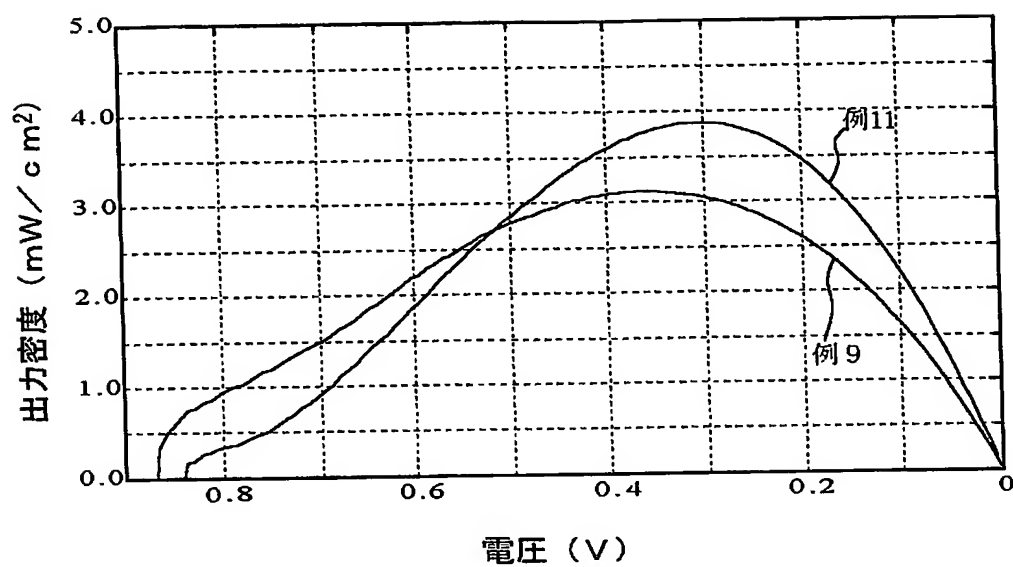
【図4】

本発明による例1～5と例6による燃料電池における出力電圧と出力密度との関係



【図 5】

本発明の実施例 9 及び 11 による燃料電池における出力電圧と出力密度との関係



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 窒素含有活性炭化物からなる触媒及びその製造方法、並びにこの触媒を用いた電気化学デバイスを提供すること。

【解決手段】 炭素質固体原料（石炭系バインダーピッチ）と窒素含有有機化合物（メラミンなど）との混合物、又は窒素含有有機高分子化合物（ポリアクリロニトリルやメラミン樹脂など）を粉末状にして焼成後、水蒸気賦活して窒素含有活性炭化物からなる酸素還元触媒を製造するに際して、焼成を行う温度、炭素質固体原料と窒素含有有機化合物との混合比率、又は窒素含有有機高分子化合物材料の選択によって、表面における、シェイクアップ過程に關与する炭素の存在比率を制御する。電気デバイスへの組み込みに際しては、触媒とイオン伝導性高分子とを混合して電極上に触媒層を形成し、界面における水素イオンや電子の移動がスムーズに行われるようにする。高分子電解質型燃料電池への適用では、MEAを作製する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 1 1 2 4 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 2 1 8 5 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 3 5 号

氏 名

ソニー株式会社



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images  
problems checked, please do not report the  
problems to the IFW Image Problem Mailbox**